

(19) 日本国特許庁 (JP)

(11) 特許出願公告

(12) 特許公報 (B2)

昭54-23570

(5) Int.C1.²G 03 C 1/71
G 03 F 7/08
H 01 L 21/302
H 05 K 3/06

(6) 識別記号 (5) 日本分類

103

103 B 1
116 A 415
99(5) C 3
59 G 41

(7) 行内整理番号 (8) 公告 昭和54年(1979)8月15日

6791-2H
7267-2H
7113-5F
7638-5F

発明の数 1

(全 5 頁)

1

(9) フォトレジスト組成物

(10) 特 願 昭46-67585

(11) 出 願 昭46(1971)9月3日
公開 昭47-8656

(12) 昭47(1972)5月8日

優先権主張 (13) 1970年10月6日 (14) 米国
(U.S.) (15) 78610

(16) 発明者 ルーカス・エイ・コラム

アメリカ合衆国ニューヨーク州ブル
ーミングバーグ・ボックス112

同 ハロルド・エイ・レヴィン

アメリカ合衆国ニューヨーク州ボ
キブシー・モンロー・ドライブ
30(17) 出願人 インターナショナル・ビジネス
マシーンズ・コーポレーション
アメリカ合衆国10504ニュー
ヨーク州アーモンク

(18) 復代理人 弁理士 順宮孝一

(19) 特許請求の範囲

(A) 次の(A)乃至(C)を含むフォトレジスト組成物

(A) pH 1.2以下のアルカリ水溶液に実質的に不
溶である第一フエノールーフォルムアルデヒド・
ノボラツク樹脂部分。(B) pH 1.2以下のアルカリ水溶液に迅速に可溶
な第二フエノールーフォルムアルデヒド・ノボ
ラツク又はレゾール樹脂部分。(C) ジアド・ケトン増感剤。
上記第一フエノールーフォルムアルデヒド・ノ
ボラツク又はレゾール樹脂部分の上記第二フエノ
ールーフォルムアルデヒド・ノボラツク樹脂部分
に対する重量は、上記フォトレジスト組成物が露
光前にはpH 1.2.5のアルカリ水溶液に実質的に
不溶であり且つ露光後にはpH 1.2.5のアルカリ
水溶液に迅速に可溶であるように選択されている。

2 発明の詳細な説明

本発明は一般にポジの感光性フォトレジスト組成物に係り、更に具体的に云えば、フエノールーフォルムアルデヒド・ノボラツク又はレゾール樹脂に基づくポジのフォトレジストに係る。

例えば米国特許第3201239号明細書に記載されている如きポジのフォトレジストの組成は、アルカリ水溶液に不溶性の感光性材料とともにフエノールーフォルムアルデヒド・ノボラツク樹脂の如きアルカリに可溶な重合体を使用している。そのレジストが化学線に対して露光されると、露光された領域がpHの高いアルカリ溶液(現像剤)中に溶解する。この様に、例えば超小型集積型電気的構成素子の製造に使用される如き露光用マスク又はレジスト・パターンの形成に於いて、基板上にフォトレジストのレリーフ像を形成するためにフォトレジスト層の像露光が使用される。

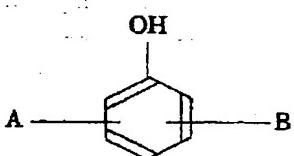
レジストの速度は、アルカリ水溶液中に於いて現像されるとき露光されたレジスト層が完全に除去される程度迄増感剤を町密化溶化するために必要な露光時間として定義される。この速度は、例えば反復露光により複合パターンを形成する場合等に於いて極めて多くの回数の露光が必要なとき又は露光方法の性質により例えれば光が一連のレンズ及び単色フィルタを通される投影露光の如き減少された強度の光が使用されるとき等の適用例に於いて特に重要である。従来のフォトレジスト組成物を用いて可能な速度では、基板上にマスク又は一連の回路パターンを形成するために極めて多数の複合露光が行われねばならぬ、実用的方法を達成するには不充分である。

ポジのレジストの組成に於いてフエノールーフォルムアルデヒド樹脂の或る混合物を使用することにより、解像度又は処理条件の範囲に犠牲を与えることなく、ポジのフォトレジストの速度が5倍にも増加され得ることが解った。

本発明に従つて、約pH 1.2以下のアルカリ水

溶液に実質的に不溶の第一フェノールーフォルムアルデヒド・ノボラック樹脂部分と、約 pH 1.2 以下のアルカリ水溶液に迅速に可溶な第二フェノールーフォルムアルデヒド・ノボラック又はレゾール樹脂部分と、そして増感剤との混合物の組成物を含むポジの迅速なフォトマスクが得られる。

レジスト混合物の第一フェノールーフォルムアルデヒド樹脂部分は、酸を触媒としてフォルムアルデヒドと過剰のフェノールとを縮合させることによる周知の方法で形成され得る。適当な樹脂は、例えれば米国特許第3201239号明細書に記載されている。それらは、フォルムアルデヒドと式

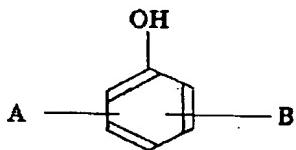


15

を有するフェノールとの反応により形成された部分的に重合された (pre-polymerized) フェノールーフォルムアルデヒド樹脂であり、上記式に於いて A 及び B は水素と 1 乃至 6 個の炭素原子を含むアルキル基とから成る群から選択されている。

適当な樹脂は、後述される如く約 pH 1.2 以下のアルカリ水溶液中に実質的に不溶である様な分子量分布を有する。これらの樹脂は後述される如くアルカリ水溶液中の 1 % 樹脂溶液に於いて約 pH 1.1.3 0 の疊点を有する。

第二樹脂部分は、従来の技術に於いて周知の如く、酸又は塩基性の溶液中に於いてフォルムアルデヒドと式

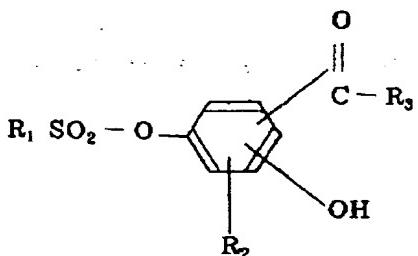


を有するフェノールとを反応させることにより形成されたフェノールーフォルムアルデヒド・ノボラック又はレゾール樹脂類の重合体であり、上記式に於いて A 及び B は水素と 1 乃至 6 個の炭素原子を含むアルキル基とから成る群から選択されたものである。適当な樹脂は、後述される如く、約 pH 1.2 のアルカリ水溶液中に迅速に溶解しそして

アルカリ水溶液中の 1 % 樹脂溶液に於いて約 pH 1.0.5 乃至 1.1.2 0 の範囲の疊点を有する。

上記二つの樹脂部分が、所望の速度の増加が達成される様な重量比で混合される。制限的要素は、増感剤を加えられてから化学線に対して露光されずに混合物が溶解する程多量に第二樹脂部分を加えるべきではないことである。一般に、第二樹脂部分は全樹脂固形分の約 1.0 乃至約 3.0 重量 % を構成する。

適当な増感剤は、例えれば米国特許第 3201239 号明細書に記載されている式



15

を有するジアゾ・ケトンであり、この式に於いて R₁ はナフトキノン-(1・2)-ジアジド基、R₂ は水素及びヒドロキシルから成る群から選択されたもの、そして R₃ は水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ及び複素環基から成る群から選択されたものである。この様な化合物の一例は、1-オクソ-2-ジアソナフタリン-5-スルfonyl 酸の 4'-2'-3'ジヒドロキシベンゾフェノン・エステルである。

増感剤は通常レジスト組成の樹脂成分の約 1.2 乃至 3.0 重量 % の量で使用される。

レジスト組成は、溶剤が蒸発して組成物が種々の基板上に薄膜として被覆され得る様に、構成成分を適當な溶剤又は溶剤混合物中に溶解することにより形成される。適當な溶剤の例としてはエーテル、エステル及びケトン等があり、例えは少量の酢酸ブチル及びキシレンを含む又は含んでいないメチル又はエチル・セロソルブ・アセテート、グリコール・モノメチルエーテル、グリコール・モノエチルエーテル、並びにエチル・イソブチル・ケトン又はアセトンの如き脂肪族ケトンが挙げられる。溶剤の固形物含有量は特に厳密さを必要とせず、通常は約 1.0 乃至 4.0 重量 % の範囲である。

更に本発明をその実施例について説明するが、

これらの実施例に限定されるものではない“部”は特に示されていない限り重量部を示す。

アルカリ溶液中に於けるフェノールーフォルムアルデヒド樹脂の溶解速度は次の方法に従つて決定された。13.5gの樹脂を61.5gの酢酸セロソルブ中に18重量%の樹脂を含む溶液が形成された。その数滴の溶液がアルミニウムで金属化されたウエーハ上に置かれて、静止状態から始めて2000 rpmでスピinn破壊された。酢酸セルソルブを浸ませた綿を用いて各ウエーハを横切つて帯状にその溶液を拭きとり、それから被膜が85℃で30分間ブリペークされた。

三つのアルカリ水溶液が、pH 1.0.08のベックマン緩衝液で標準化されたガラス電極を用いることにより決定された、各々段階的に減少するpHレベルで形成された。最もpHの高い溶液は室温でpH 1.2.5.5を有するものであつた。これは、メタ珪酸ナトリウムと磷酸ナトリウム、特にオルト磷酸ナトリウムとの混合物を含む約2.5%の固体分を含むものであつた。pH 1.2.0.6を有する第二溶液は、9.0gの重炭酸ナトリウムを1700mlの第一溶液に添加することにより形成された。pH 1.1.1.9を有する第三溶液は、18.0gの重炭酸ナトリウムを1700mlの第一溶液に添加することにより形成された。それから、レジストで被覆され帶状部分を有するウエーハが各溶液中に浸漬され、ウエーハから被膜が除去されるために要した時間が視覚的に観察された。

フェノールーフォルムアルデヒド樹脂の疊点は、30 1gの樹脂を50mlの1NのNaOH中に溶解しそしてpH 1.0.1.0のベックマン緩衝液で標準化されたガラス電極を用いて溶液のpHを記録しつつ1NのHClを滴定することにより決定された。樹脂の粒子が沈殿し始めて溶液が適度に疊つて来るまでその溶液が滴定され、その時点に於けるpHが疊点として記録された。

実施例 1

三つのポジのフォトレジスト組成物が製造された。第一組成物(I)は、前述の方法により決定されたpH 1.1.3の疊点を有し又前述の方法により決定された完全に被膜が除去される溶解速度がpH 1.2.5.5に於いて約9.0秒であるm-クレゾール・フォルムアルデヒド・ノボラツク樹脂を含

む從来の組成であつた。その樹脂はpH 1.2.0.6及びpH 1.1.1.9に於いては実質的に不溶であつた。その樹脂が、例えば米国特許第3201239号明細書に記載される如く、典型的ジアゾケトン増感剤である1-オクソ-2-ジアゾナフタリン-5-スルфон酸の4-2-3ジヒドロキシベンゾフェノン・エステルとともに、8.3%のエチル・セルソルブ・アセテートと、9%のn-ブチル・アセテートと、そして8%のキシレンとから成る溶剤中に溶解された。この溶液の固体物含有量は約1.7%であり、その約1/4が増感剤であつた。

第二組成物(II)は、第一組成物10mlに、前述の方法に従つて決定された、pH 1.2.5.5、12.0.6、及び1.1.1.9に於いて約10秒よりも速い溶液速度及びpH 1.0.4.0の疊点を有するm-クレゾール・フォルムアルデヒド・ノボラツク樹脂の第一組成物の場合と同一の溶解混合物中の18重量%溶液2mlを加えることにより形成された。

第三組成物(IIa)は、8mlの第一組成物と4mlの添加された樹脂溶液との比率が使用された他は、第二組成物と同じ樹脂を用いて形成された。

上記三つの組成物が、クロムで被覆されたガラス板上に2000rpmでスピinn破壊され、そして約0.55乃至0.65μの厚さの被膜を形成するため7.5乃至8.0℃で30分間ブリペークされた。それらの被膜は、透過百分率が目盛付けられたインコネルーガラス階段楔を通して密着プリンタを用い、マスク・パターンを通して200ワットの水銀灯に対しレジストの速度に応じて4乃至18秒間露光された。露光された被膜は、室温に於いて約1.2.5.5のpHを有するメタ珪酸ナトリウムと磷酸ナトリウム、特にオルト磷酸ナトリウムとの混合物を含む約2.5重量%の固体分の水溶液である、従来のポジのフォトレジストのためのアルカリ現像剤を用いて60秒間現像された。その速度が、階段楔の下の像領域における露光された背景部分のレジストを完全に除去するための最小露光時間として評価された。これは、露光時間(秒)に、完全にレジストが除去されたステップに対応する階段楔の透過百分率を掛けることにより算出された。次の表1に於けるデータが得られた。

7

8

表

1

組成物	第2ノボラツク (ml)	第2ノボラツク (ml)	最小露光時間 (秒)	相対速度
	I	0		
II	1.0	2	1.6	5
II a	8	4	*	

※露光されなかつたレジストが流された。

上記データから、組成物IIの形成に於いて第二樹脂を加えることにより大きな速度の増加が達成されたことが明らかである。又、第二樹脂は過度に加えられてはならず、過度に使用された場合は組成物II aに於いて生じた如く露光されなかつたレジストが流される。迅速な組成物IIの露光及び現像の結果達成された像の質は従来のレジストである組成物Iの像の質に匹敵するものであつた。

実施例 2

*

* 実施例1の第一及び第二レジスト組成物が実施例1に述べられた方法を用いてクロムーガラス板上に被覆されて露光された。その露光された被膜は次の表2に示される如く実施例1に於いて使用された現像剤と約1.7%の固形分を含む稀釀された現像剤との両者を用いて種々の時間の間現像された。最小露光時間及び相対速度は実施例1の場合と同様にして決定された。

表

2

現像時間 (秒)	現像剤 (% 固形分)	最小露光時間 組成物I	最小露光時間 組成物II	相対速度
			組成物II	
20	2.5	10.5	3.0	3.5
60	2.5	8.0	1.6	5.0
180	2.5	5.9	0.5*	10.2
60	1.7	13.5	3.8	3.6
180	1.7	8.9	2.1	4.2
360	1.7	7.3	1.1*	6.6

* レジスト端部が薄くなつた。

上記表2に於けるデータから、匹敵する像を得35トよりも全速度に於いて大きな利点を達成する。このための最適な相対速度は現像条件を変えることによつて達成され、より長い露光時間は本発明による樹脂混合物に従来の樹脂に対してより大きい相対露光速度を与えることが明らかである。この最適化により、本発明による組成物は、例えば一つの完全なパターン又は一連のパターンを露光するためには10乃至100の露光が必要とされる場合等に反復露光が必要であるとき、現像時間がより長いにもかかわらず従来のポジのフォトレジス

トよりも全速度に於いて大きな利点を達成する。この場合、最適速度の利点を達成するためには現像時間が少し長くなることは余り重要でなくなる。又、速度がより速いことにより、投影及び直接縮小露光方法に於ける如く減少された又は制限された強度の光源が使用されねばならない場合の実用的フォトレジスト系が得られる。これは特に、本質的に強度が相当に減少されている強くフィルタ-された単色露光源が所望される場合に於いて特に有用である。

9

10

実施例 3

レジスト組成が、異なる量の実施例1に於ける組成物Iと、pH 1.2.5.5及び1.2.0.6に於いて1.5秒よりも速い溶解速度を有し又pH 1.1.1.9に於いては5分後も実質的に不溶でありそして5す。

pH 1.1.1.5に於ける疊点を有するメタークレゾ*

*一ル／フェノール／フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂とを混合することにより製造された。クロムーガラス板上の被膜が実施例1の方法を用いて露光され現像された。その結果を次の表3に示す。

表 3

組成物	第1ノボラック (ml)	1.8重量%m-	最小露光時間	相対速度
		クレゾール／フェノール／フォルムアルデヒド		
I	1.0	0	9.2	1
III a	1.1	1	6.6	1.4
III b	1.0	2	3.6	2.6
III c	8	4	*	

*薄い像が形成され、一部が流された。

上記表3に示された結果から、像の質に於ける損失が何ら観察されることなく、従来の樹脂に対して少くとも2.6の相対速度の増加が組成物III bに於いて達成された。

実施例 4

レジストで被覆されたクロムーガラス板はMann 1.5.9.5 photorepeater（商品名）に於いて1.5秒迄增加する時間の間单一の区分が1.5秒に縮小された像に対して露光された。実施例1の組成物Iは露光されたレジストを完全に除去するために7.5秒の最小露光時間を要した。8mlの組成物Iと、pH 1.2.0に於いて3.0秒よりも速い溶解速度及びpH 1.1.3よりも小さい疊点を有するフェノール／フォルムアルデヒド・レゾール樹脂（Hoechst 製のPhenodur 3.7.3.U（商品名））の1.8重量%溶液4mlとを含む組成物IVは、同一の方法で露光及び現像されて、僅かに2.0秒の最小露光時間即ち3乃至4倍も速い相対速度を有した。

実施例 5

m-クレゾール／フォルムアルデヒド・ノボラック樹脂の1.8重量%溶液2mlと1.0mlの実施例1の組成物Iとを含むレジスト組成物Vが製造された。この樹脂は、pH 1.2.5.5及び1.2.0.6に於いて1.5秒よりも速い溶解速度及びpH 1.1.1.9に於いては約3.0秒の溶解速度を有し、又pH 1.0.6.8に於ける疊点を有した。この組成物はクロムーガラス上に被覆されて、2.2秒の最小露光時間即ち組成物Iのみの对照試験用試料に対して3倍の増加を示した。その像がポーストベークされ、通常の方法を用いてクロムが食刻されて高品質のクロム・マスクが容易に形成された。

上記実施例は、本発明の組成物を使用することにより著しい速度の増加が達成され得ることを示している。

本発明の組成物は、反復、自動及び投影プリント方法の如くレジスト方法の実用性が露光速度により制限される場合に特に有利である。

昭 55 7. 25 発行

第6部門(2)

正 誤 表

(昭和55年7月25日発行)

特 公 告 番 号	分 類	識別記号	個 所	誤	正
昭 51-25339	G 03 C	1/34	発明者 (五人目)	沼田光雄 同所	沼田光雄 高槻市安岡寺町4の 29の13
昭 54-18140	G 03 C	7/40	発明の名称	カラー写真感光材料 の現像処理方法	カラー写真感光材料 の処理方法
昭 54-23570	G 03 C	1/71	第1欄 33 行	……フォルムアラデ ヒド……	……フォルムアルデ ヒド……
昭 54-30296	G 03 G	15/00	発明者氏名 (2人目)	江の口裕次	江ノ口裕次
昭 54-35480	G 09 F	9/00	出願人住所 (1人目)	東京都新宿区市ヶ谷 加賀町1の12	東京都新宿区市谷加 賀町1の12
昭 54-43386	G 02 B	9/62	第8欄 14 ~22行	$0.7f < r_1 < 1.5f$ $2f < r_2 < \infty$ $r_6 / 1.1 < r_7 < 1.05 r_6$ $r_3 / 1.1 < r_9 < 1.05 r_3$ $d_6 / 1.05 < \frac{r_6 + r_7 }{2} < 1.04 d_6$ $(1 - n_2) / r_4 + (n_3 - 1) / r_5 < 0$ $0.6f < d_3 + d_4 + d_5 + d_6 + d_7 + d_8 < 0.8f$	$0.7f < r_1 < 1.5f$ $2f < r_2 < \infty$ $r_6 / 1.1 < r_7 < 1.05 r_6$ $r_3 / 1.1 < r_9 < 1.05 r_3$ $d_6 / 1.05 < \frac{r_6 + r_7 }{2} < 1.04 d_6$ $(1 - n_2) / r_4 + (n_3 - 1) / r_5 < 0$ $0.6f < d_3 + d_4 + d_5 + d_6 + d_7 + d_8 < 0.8f$ $5f < r_8 $
昭 55-10891	G 03 B	1/56	優先権主張	脱落	1969年11月 24日米国(US) 879464
昭 55-13349	G 03 G	13/01	発明者住所 (二人目、 三人目、四 人目)	尼崎市南清水字中野 80番地 松下電気産業株式会 社中央研究所内	尼崎市南清水字中野 80番地 三菱電機株式会社中 央研究所内
昭 55-13349	G 03 G	13/01	出願人 (二人目)	脱落	三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の 内2丁目2番3号
昭 55-13352	G 03 G	13/01	発明の名称	色静電記録方法	2色静電記録方法
昭 55-20218	G 03 F	7/02	103	発明の名称 (目次とも)	平板印刷用刷版およ びその製造方法